रासायनिक बन्ध-IV

खण्ड (A) : आण्विक कक्षक सिद्धान्त (MOT)

आण्विक कक्षक सिद्धांत 1932 में एफ. हुंड तथा आर.एस.मुलीकन के द्वारा दिया गया, इस सिद्धांत के मुख्य लक्षण निम्नलिखित हैं–

(i) जिस प्रकार परमाणु में इलेक्ट्रॉन विभिन्न परमाणु कक्षकों में उपस्थित रहते है, उसी प्रकार अणु में इलेक्ट्रॉन विभिन्न आण्विक कक्षकों में उपस्थित रहते हैं।

(ii) आण्विक कक्षक तुल्य ऊर्जाओं एवं उपयुक्त सममिति वाले परमाणु कक्षकों के संयोग से बनते हैं।

(iii) परमाणु कक्षक में कोई इलेक्ट्रॉन केवल एक ही नाभिक के प्रभाव में रहता है, जबकि आण्विक कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन दो या दो से अधिक नाभिकों द्वारा प्रभावित होता हैं। यह संख्या अणु में परमाणुओं की संख्या पर निर्भर करती हैं। **इस प्रकार परमाणु कक्षक एकल केन्द्रीय होता हैं, जबकि आण्विक कक्षक बहुकेंद्रिय होता हैं।**

(iv) बने हुए आण्विक कक्षकों की संख्या संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की संख्या के बराबर होती है। जब दो परमाणु कक्षकों को मिलाया जाता है, तो दो आण्विक कक्षक प्राप्त होते हैं। इनमें से एक **'आबंधन आण्विक कक्षक'** और दूसरा **प्रतिबंधन आण्विक कक्षक** कहा जाता हैं।

(v) बंधन आण्विक कक्षक की ऊर्जा कम होती हैं। अतः उसका स्थायित्व संगत प्रतिबंधन आण्विक कक्षक से अधिक होता है।

(vi) जिस प्रकार किसी परमाणु के नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन प्रायिकता वितरण परमाणु कक्षक द्वारा दिया जाता है, उसी प्रकार किसी अणु में नाभिकों के समूह के चारों ओर इलेक्ट्रॉन प्रायिकता वितरण आण्विक कक्षक द्वारा दिया जाता हैं।

(vii) परमाणु कक्षकों की भाँति आण्विक कक्षकों को भी पाउली का अपवर्जन सिद्धांत तथा हुंड के अधिक बहुलता नियम का पालन करते हुए ऑफबाऊ नियम के अनुसार भरा जाता हैं। किन्तु आण्विक कक्षकों के भरने का क्रम सदैव प्रयोगात्मक रूप से निश्चित होता है। यहाँ पर परमाण्विक कक्षकों की तरह $(n + \ell)$ नियम के समान कोई नियम नहीं होता है।

आण्विक कक्षकों का निर्माण : परमाण्विक कक्षकों का रेखीय संयोजन (LCAO)

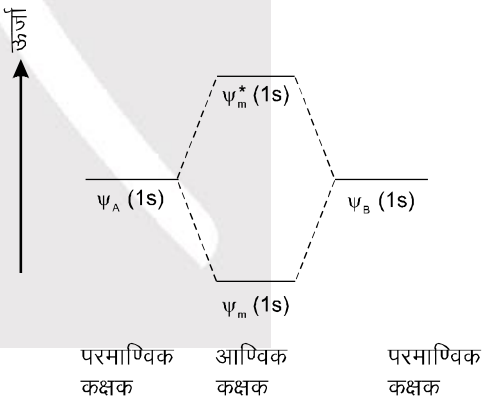
- H_2 अणु का उदाहरण लेते हुए माना कि नाभिक H_A तथा H_B है।
- दोनों नाभिकों को एक तरंग फलन Ψ_A व Ψ_B द्वारा प्रदर्शित कर सकते है।
- जब दोनों तरंग फलन समान प्रावस्था में होते है तो बंधी आण्विक कक्षक बनेंगे

  $\psi_m = [\psi_A + \psi_B]$
- जब दोनों तरंग फलन विपरीत प्रावस्था में होते है तो प्रतिबंधी आण्विक कक्षक बनेंगे।

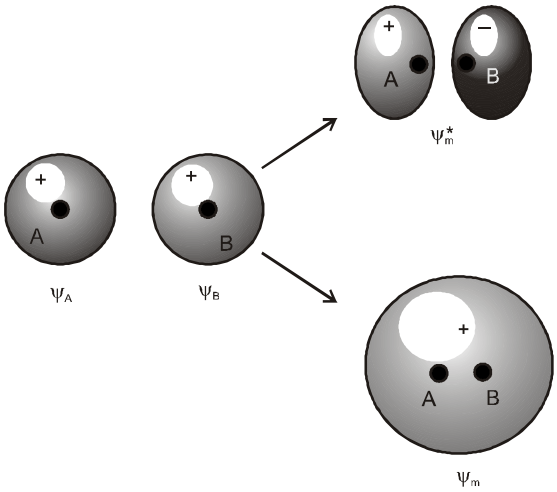
  $\psi^*_m = [\psi_A - \psi_B]$

नोट : ***उपरोक्त अभिक्रिया तरंग फलन का परिणाम है परन्तु यह तरंग फलन का गणितीय योग या घटाव नही है।***

आण्विक तरंग फलन ψ_m व ψ^*_m बन्धी तथा विपरीत बन्धी आण्विक कक्षक; इस प्रकार के कक्षकों जिनमें इलेक्ट्रॉनों के वितरण के लिए दो नाभिकों को जोड़ने वाली रेखा सममिति अक्ष उपस्थित होता है। यदि यह बन्धी है तब σ कक्षक कहलाते है व यदि प्रतिबन्धी कक्षक हैं तो σ^* कक्षक कहलाते है, अतः इन्हें हम σ_{1s} व σ^*_{1s} कक्षक के रूप में दर्शा सकते है। जब दो 1s तरंग फलन जुड़ते है तब यह एक दूसरे को किसी भी दिशा से आकर्षित करते है तथा विशेषतः दोनों नाभिकों के मध्य उच्च इलेक्ट्रॉन घनत्व का निर्माण करते है जो कि अन्तरनाभिकीय प्रतिकर्षण को निरस्त या न्यूनतम करता है तथा परिणामतः एक प्रबल बन्ध बनता है। जब दो 1s तरंग फलन में से एक को दूसरे में से घटाया जाता है तब यह नाभिकों के मध्य, मध्य तल में लगभग एक दूसरे को निरस्त कर देते है तथा इस नोडल तल पर आण्विक तरंग फलन के चिन्ह विपरीत होते है। यह इलेक्ट्रॉन घनत्व की कमी अन्तर नाभिकीय प्रतिकर्षण में वृद्धि कर देती हैं जिससे कुल ऊर्जा अधिक हो जाती है। दो नाभिक एक दूसरे से बन्धित नहीं रह पाते है तथा कक्षक विपरीत बन्धी कक्षक के रूप में वर्णित है।



चित्र : H_2 के लिए आण्विक कक्षकों के आपेक्षिक ऊर्जा स्तर व इनके अवयवी परमाण्विक कक्षक।



चित्र : H_2 के लिए आण्विक कक्षकों के निर्माण का अन्य प्रदर्शन।

चूंकि σ व σ* कक्षक क्रमशः केन्द्र सममित (centrosymmetric) व अकेन्द्र सममित (non-centrosymmetric) है। इन कक्षकों को σ_g व σ^*_u प्रतिकों से भी दर्शा सकते है।

आण्विक कक्षक तरंग फलनों को ψ_g व ψ_u के रूप में लिखते है। g व u केन्द्र के चारों और कक्षक की सममिति से सम्बन्धित है। यदि तरंग फलन केन्द्र सममित (centrosymmetric) है, अर्थात् सममित केन्द्र से विपरित दिशाओं में समान दूरी पर समान चिन्ह (sign) रखते है। कक्षक को gerade (जर्मन, समान) कहते है; यदि सममित केन्द्र के चारों ओर उल्टा करने पर इनका चिन्ह परिवर्तित हो जाता है तब इन्हें ungerade (जर्मन, असमान) कहते है।

आण्विक कक्षकों की सममिति के निर्धारण के लिए एक वैकल्पिक विधि यह है कि कक्षकों को दोनों नाभिकों को जोड़ने वाली रेखा के अनुदिश घुमाते है तथा फिर इसके लम्बवत् एक रेखा खींची जाती है। यदि पालियो (lobes) के चिन्ह समान रहते है, तब कक्षक gerade है तथा यदि चिन्ह भिन्न–भिन्न होते है, तब कक्षक ungerade है। अतः σ व π^* आण्विक कक्षक gerade तथा σ* व π आण्विक कक्षक ungerade है।

परमाणु कक्षकों के संयोग की शर्ते :

परमाणु कक्षकों के रेखिक संयोग से आण्विक कक्षकों के निर्माण के लिए निम्नलिखित शर्ते अनिवार्य हैं :

1. **संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा समान या लगभग समान होनी चाहिए।** इसका तात्पर्य यह है कि एक 1s कक्षक दूसरे 1s कक्षक से संयोग कर सकता है परंतु 2s कक्षक से नही, क्योकि 2s कक्षक की ऊर्जा 1s कक्षक की ऊर्जा से कही अधिक होती है। इसका अर्थ यह है कि केवल परमाणवीय कक्षकों के संयोजन की सीमित संख्या सम्भव है।
2. संयोग करने वाले परमाणु कक्षको की आण्विक अक्ष के परितः समान सममिति होनी चाहिए। परिपाटी के अनुसार z-अक्ष को आण्विक अक्ष मानते हैं। यहाँ यह तथ्य महत्वपूर्ण है कि समान या लगभग समान ऊर्जा वाले परमाणु कक्षक केवल तभी संयोग करेंगे, जब उनकी सममिति समान है, अन्यथाः नही। उदाहरणार्थ $2p_z$ परमाणु–कक्षक दूसरे परमाणु के $2p_z$ कक्षक से संयोग करेगा, परंतु $2p_x$ या $2p_y$ कक्षकों से नहीं, क्योकि उनकी सममितियाँ समान नही हैं।
3. संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों को अधिकतम अतिव्यापन करना चाहिए। जितना अधिक अतिव्यापन होगा, आण्विक कक्षकों के नाभिको के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व उतना ही अधिक होगा।

आण्विक कक्षकों के प्रकार :

द्वि–परमाणुक अणुओं के आण्विक कक्षकों को σ(सिग्मा), π(पाई), δ(डेल्टा) आदि द्वारा नामित किया जाता है। इस नामकरण में बन्ध अक्ष के सापेक्ष सिग्मा(σ) आण्विक कक्षक सममित होते है जबकि पाई(π) आण्विक कक्षक सममित नही होते है। उदाहरण के लिए–दो नाभिकों पर केंद्रित 1s कक्षको का रैखिक संयोग दो आण्विक कक्षको को उत्पन्न करता है। जो बंध अक्ष के परितः सममित होते है। इसप्रकार के आण्विक कक्षक σ प्रकार के होते है तथा σ1s तथा σ*1s (चित्र a) आण्विक कक्षक कहलाते हैं। यदि अंतरनाभिकीय अक्ष को z-दिशा में लिया जाए, तो यह देखा जा सकता है कि दो परमाणुओं के $2p_z$ कक्षकों के रेखिक संयोग से भी दो सिग्मा आण्विक कक्षक उत्पन्न होगे। इन्हें $\sigma 2p_z$ तथा $\sigma^* 2p_z$ (चित्र b) से निरूपित करते है।

$2p_x$ तथा $2p_y$ कक्षकों के अतिव्यापन से मिलने वाले आण्विक कक्षक बंध अक्ष के परितः सममित नही होते है। ऐसा आण्विक तल के ऊपर धनात्मक पाली तथा आण्विक तल के नीचे ऋणात्मक पाली होने के कारण होता है। ऐसे आण्विक कक्षकों को π और π^* (चित्र c) द्वारा चिह्नित करते है। π बंधन आण्विक कक्षक में अंतर नाभिकीय अक्ष के ऊपर एवं नीचे अधिकतम इलेक्ट्रॉन घनत्व रहता है, परंतु प्रतिबंधित आण्विक कक्षक π^* में नाभिकों के मध्य एक नोड़ होता है।

आण्विक कक्षकों का δ प्रकार बन्धन में प्रयुक्त d-कक्षकों के सम्मिलित होने से प्राप्त होता है।

π आण्विक कक्षकों व σ आण्विक कक्षकों के मध्य अन्तर

(1) π के लिए परमाण्विक कक्षकों की पालियों (lobes) का अतिव्यापन नाभिकों को जोड़ने वाली रेखा के लम्बवत् होता है जबकि σ के लिए पालियों (lobes) का अतिव्यापन दोनों नाभिकों को जोड़ने वाली रेखा की ओर होता हे।

(2) π आण्विक कक्षकों के लिए, ψ अन्तरनाभिकीय रेखा की ओर शून्य है तथा परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन घनत्व ψ^2 भी शून्य है। σ कक्षकों के लिए यह भिन्न है।

(3) π आण्विक कक्षकों की सममिति σ आण्विक कक्षकों से भिन्न है। यदि बन्धी π आण्विक कक्षकों को अन्तर नाभिकीय रेखा के चारों ओर घुमाते है तब पालियों के चिन्ह में परिवर्तन होता है। π बन्धी कक्षक ungerade है जबकि सभी σ बन्धी आण्विक कक्षक gerade है। इसके विपरीत, विपरीत बन्धी π आण्विक कक्षक gerade जबकि सभी σ विपरीत बन्धी आण्विक कक्षक ungerade है।

आण्विक कक्षकों के लिए ऊर्जा स्तर आरेख :

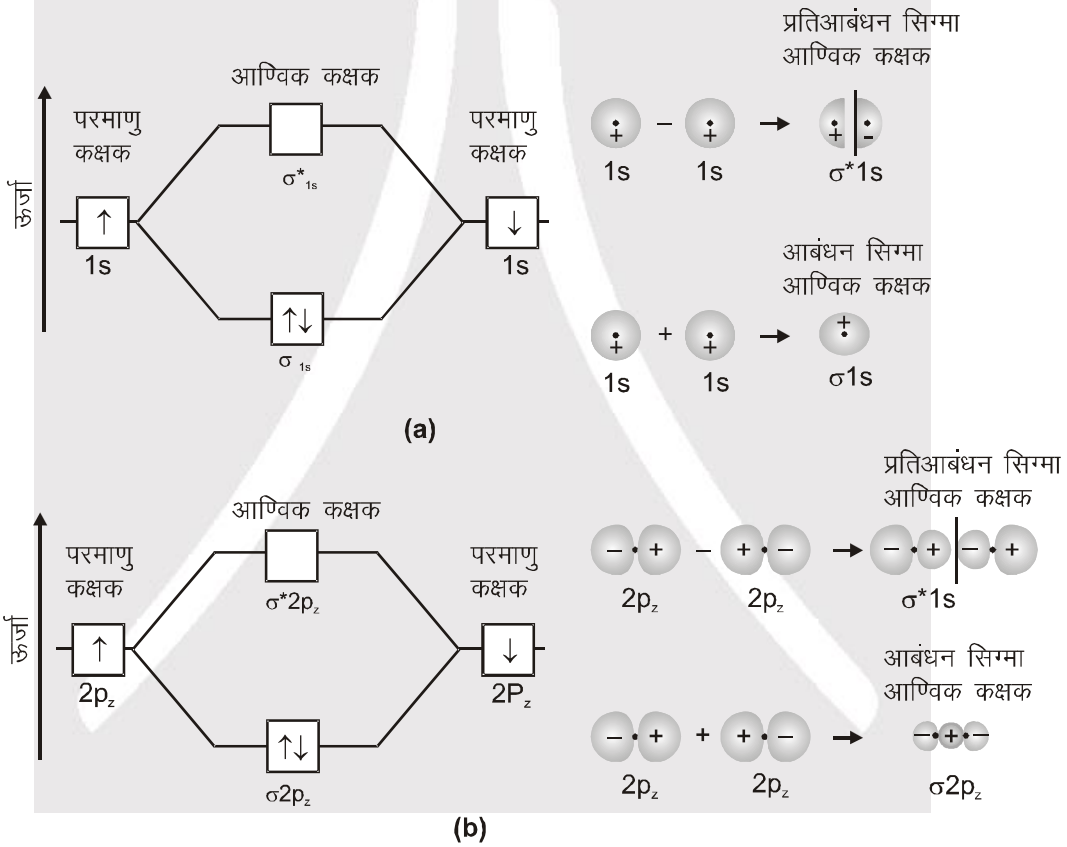
आवर्त सारणी के द्वितीय पंक्ति तत्वों के समनाभिकीय द्विपरमाण्विक अणुओं के लिए स्पेक्ट्रोस्कोपिक आंकड़ो से आण्विक कक्षकों के ऊर्जा स्तरों को प्रयोगात्मक रूप से ज्ञात कर सकते है। O_2 व F_2 के लिए विभिन्न आण्विक कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता हुआ क्रम नीचे दिया गया है :

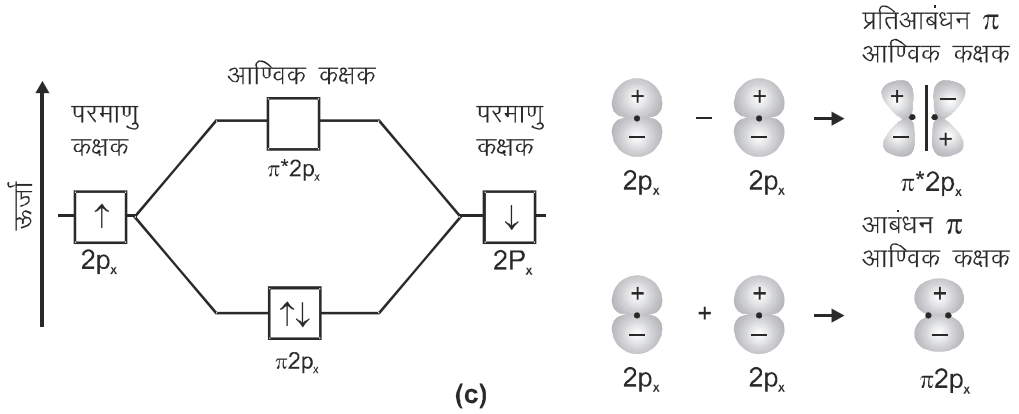
$\sigma 1s < \sigma^*1s < \sigma 2s < \sigma^*2s < \sigma 2p_z < (\pi 2p_x = \pi 2p_y) < (\pi^*2p_x = \pi^*2p_z) < \sigma^*2p_z$.

Be_2, B_2, C_2, N_2 इत्यादि के लिए विभिन्न आण्विक कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता हुआ क्रम है :

$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^*2s < (\pi 2p_x = \pi 2p_y) < \sigma 2p_z < (\pi^*2p_x = \pi^*2p_y) < \sigma^*2p_z$

इस क्रम का मुख्य अभिलाक्षणिक गुण यह है कि **$\sigma 2p_z$ आण्विक कक्षक की ऊर्जा $\pi 2p_x$ व $\pi 2p_y$ आण्विक कक्षकों से अधिक है।**





चित्र : (a) 1s परमाणु कक्षकों (b) $2p_z$ परमाणु कक्षकों तथा (c) $2p_x$ परमाणु कक्षकों के संयोगो से बने बंधन एवं प्रतिबंधन आण्विक कक्षकों की रूपरेखा तथा उनकी ऊर्जाएँ।

खण्ड (B) : MOT के अनुप्रयोग

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा आण्विक व्यवहार

विभिन्न आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनो का वितरण अणु का 'इलेक्ट्रॉनिक विन्यास' कहलाता है।

अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से अणु के बारे में महत्त्वपूर्ण सूचना प्राप्त हो सकती है, जैसा आगे विवेचित है।

(i) अणु स्थायी होगा,यदि $N_b > N_a$, हो तथा (ii) अणु अस्थायी होगा, यदि $N_b < N_a$ हो

(i) में बंधन इलेक्ट्रॉनो की संख्या अधिक होने के कारण बंधी प्रभाव प्रबलतम होता है, जिससे एक स्थायी अणु प्राप्त होता है। दूसरी ओर (ii) में प्रति–बंधन प्रभाव प्रबल होता है, जिसके परिणामस्वरूप अणु अस्थायी होता है। N_b – बंधित आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉन की संख्या N_a – अबंधित आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉन की संख्या

❍ **बंध कोटि (BOND ORDER) :**

बंध कोटि $= \frac{1}{2}(N_b - N_a)$

यदि $N_b > N_a$ हो तो बंध कोटि धनात्मक होगी तथा अणु स्थायी होगा और यदि बंध कोटि ऋणात्मक ($N_b < N_a$) या शून्य ($N_b = N_a$) हो, तो अणु अस्थायी होगा।

❍ **बंध–लंबाई :** सामान्यतः किसी अणु में दो परमाणुओ के बीच बंध कोटि बंध लंबाई का एक सन्निकट माप होता है। जैसे–जैसे बंध कोटि बढती है, वैसे–वैसे बंध लंबाई घटती जाती है।

चुम्बकीय प्रकृति : यदि किसी अणु के सभी आण्विक कक्षक द्वि–पूरित युग्मित हो, तो पदार्थ प्रतिचुम्बकीय (Diamagnetic) होता है। (ऐसे अणु चुंबकीय क्षेत्र में प्रतिकर्षित होते है), परंतु यदि किसी अणु के एक या अधिक आण्विक कक्षको में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हो, तो वह अणु अनुचुबंकीय (Paramagnetic) होता है। (ऐसे अणु चुबंकीय क्षेत्र में आकर्षित होते है।) उदाहरण के लिए O_2 अणु

समनाभिकिय द्विपरमाणुक अणुओं में बंधन

इस खंड में हम कुछ समनाभिकीय अणुओ में बंधन की चर्चा करेंगें।

1. हाइड्रोजन अणु (H_2) : $(\sigma 1s)^2$

बंध कोटि $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$

इसका अर्थ यह है कि हाइड्रोजन अणु में हाइड्रोजन के दो परमाणु एक–दूसरे से एकल सहसंयोजी बंध द्वारा आबधित होते है। हाइड्रोजन अणु की वियोजन ऊर्जा 438 kJ mol^{-1} पाई गई है तथा बंध लंबाई का प्रायोगिक मान 74 pm. है। चूँकि हाइड्रोजन अणु में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रान नही है, इसलिए यह प्रतिचुंबकीय है।

2. हीलियम अणु (He_2) : $(\sigma 1s)^2$ $(\sigma^* 1s)^2$

He_2 का बन्ध क्रम $\frac{1}{2}(2-2) = 0$ है।

He_2 के आण्विक कक्षक विन्यास में दो इलेक्ट्रॉन बन्धी कक्षक में तथा दो इलेक्ट्रॉन विपरीत बन्धी कक्षक में होते हे। बन्ध क्रम शून्य है। अन्य शब्दों में कोई बन्ध नहीं है। यह प्रयोगात्मक रूप से प्रेक्षित किया गया है कि अक्रीय गैस He अन्य अक्रिय गैसों की तरह द्विपरमाण्विक अणु बनाने की प्रवृति नहीं रखती है। मुक्त परमाणुओं के रूप में अस्तित्व रखती है। He_2 , H_2 की तुलना में (बन्ध ऊर्जा 436 kJ/mol है।) बहुत ही कम बन्ध ऊर्जा लगभग 0.01J/mol रखता है।

3. लीथियम अणु (Li_2) : $(\sigma 1s)^2 \ (\sigma^*1s)^2 \ (\sigma 2s)^2$

इसका बन्ध क्रम, 1/2(4 – 2) = 1 है। इसका अर्थ है कि Li_2 अणु स्थायी है क्योंकि इसमें कोई भी अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित नहीं है। इसलिए यह प्रतिचुम्बकीय होना चाहिए। वास्तव में प्रतिचुम्बकीय Li_2 वाष्प अवस्था में अस्तित्व रखता है। आण्विक कक्षक प्रतिरूप दर्शाता है कि Li_2 में एक एकल Li–Li बन्ध पाया जाता है।

बेरिलियम (Be_2) : $(\sigma 1s)^2 \ (\sigma^*1s)^2 \ (\sigma 2s)^2 \ (\sigma^*2s)^2$

Be_2 में विपरीत बन्धी व बन्धी इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान होती है परिणामस्वरूप बन्ध क्रम शून्य है। अतः He_2 के समान Be_2 एक स्थायी रासायनिक स्पीशीज नहीं है।

बोरॉन (B_2) : $(\sigma 1s)^2 \ (\sigma^*1s)^2 \ (\sigma 2s)^2 \ (\sigma^*2s)^2 \ (\pi 2p^1_x = \pi 2p^1_y) \ (\sigma p_z)^0$

जिसमें B_2 के आण्विक कक्षक प्रतिरूप को लुईस बिन्दु संरचना के द्वारा भली भांति विभेदित किया जा सकता हैं, जब B_2 केवल गैसीय प्रावस्था में पाया जाता है। ठोस बोरॉन द्वारा जटिल बन्ध बनाने के कारण कई विभिन्न रूप में पाया जाता हैं जिनमें मुख्य रूप से B_{12} आइकोसाहेड्रा (icosahedra) है। B_2 अनुचुम्बकीय है। इस व्यवहार को समझा सकते है यदि इसके दो अधिकतम ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉन पृथक p-कक्षकों में स्थान ग्रहण करते है। इस अणु के अनुचुम्बकीय व्यवहार को लुईस बिन्दु संरचना से नहीं समझा सकते हैं।

B_2, s व p-कक्षकों को मिलाने (mixing) से ऊर्जा स्तर स्थानान्तरण का एक अच्छा उदाहरण है। मिलाने (mixing) की अनुपस्थिति में $\sigma_g(2p)$ कक्षक $\pi_u(2p)$ कक्षकों की तुलना में निम्न ऊर्जा के है तथा परिणामी अणु प्रतिचुम्बकीय होगा। किन्तु $\sigma_g(2p)$ कक्षक के साथ $\sigma_g(2s)$ कक्षक मिलाने (mixing) से $\sigma_g(2s)$ की ऊर्जा कम तथा $\sigma_g(2p)$ कक्षक की ऊर्जा π कक्षकों की तुलना में उच्च स्तर तक बढ़ जाती है। ऊर्जाओं का क्रम ऊपर दिया गया है। इसके परिणामस्वरूप अन्तिम दो इलेक्ट्रॉन समान ऊर्जा के π कक्षकों में अयुग्मित है तथा अणु अनुचुम्बकीय हैं। सम्पूर्ण बन्ध क्रम 1 है ; यद्यपि दो p-इलेक्ट्रॉन भिन्न कक्षकों में है। B_2 का बंध क्रम 1/2(6 – 4) = 1 है।

4. कार्बन अणु (C_2) : $(\sigma 1s)^2 \ (\sigma^*1s)^2 \ (\sigma 2s)^2 \ (\sigma^*2s)^2 \ (\pi 2p^2_x = \pi 2p^2_y)$ or KK $(\sigma 2s)^2 \ (\sigma^*2s)^2 \ (\pi 2p^2_x = \pi 2p^2_y)$

C_2 का सामान्य आण्विक कक्षक आरेख, सभी युग्मित इलेक्ट्रॉन समूह के साथ एक द्विबंधित अणु दर्शाता है परन्तु इसमें उच्च ऊर्जा वाले भरे हुए आण्विक कक्षक π सममिति रखते है। यह असामान्य है कि क्योंकि यह दो π बंध रखता है तथा कोई σ बंध नहीं रखता है। B_2, C_2 व N_2 की बढ़ती हुई बंध वियोजन ऊर्जा परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ एकल, द्वि तथा त्रिबंध दर्शाती हैं। यद्यपि C_2 सामान्य रूप से रासायनिक स्पीशीज के रूप में नहीं लिया जाता है (कार्बन, हीरा, ग्रेफाइट तथा फुलरीन के रूप में अधिक स्थायी है), जबकि क्षारीय धातु, क्षारीय मृदा धातु तथा लेन्थेनाइड के साथ एसिटेलाइड आयन C_2^{2-} ज्ञात स्पीशीज है। आण्विक कक्षक प्रतिरूप के अनुसार C_2^{2-} का बंध क्रम तीन होना चाहिए (अभिविन्यास $\pi_u^2\pi_u^2\sigma_g^2$) यह एसिटिलीन तथा कैल्सियम कार्बाइड (एसीटेलाइड) में C–C दूरी के समान बंध दूरी से प्रमाणित होता हैं।

Table-1

C – C दूरी (pm)	
C = C (गैस प्रावस्था)	132
H – C ≡ C – H	120.5
CaC_2	119.1

C_2 का बंध क्रम 1/2 (8 – 4) = 2 है, एवं C_2 प्रतिचुम्बकीय होना चाहिए। प्रतिचुम्बकीय C_2 अणु वाष्प अवस्था में पाया जाता हैं। यह महत्वपूर्ण है कि C_2 में द्विबंध दो π आण्विक कक्षकों में चार इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण दो π बंध से बना होता है। जबकि सामान्यतः अन्य अणुओं में द्विबंध एक σ और एक π बंध से मिलकर बना होता है।

5. नाइट्रोजन अणु (N_2) : $(\sigma 1s)^2 \ (\sigma^*1s)^2 \ (\sigma 2s)^2 \ (\sigma^*2s)^2 \ (\pi 2p^2_x = \pi 2p^2_y) \ (\sigma 2p_z)^2$

लुईस तथा आण्विक कक्षक प्रतिरूप दोनों के अनुसार N_2 त्रिबंध रखता है। इसमें N–N दूरी (109.8 pm) बहुत कम तथा बंध वियोजन ऊर्जा (942kJ/mol.) अत्यधिक उच्च होती हैं। नाभिकिय आवेश Z बढ़ने के साथ परमाण्विक कक्षकों की ऊर्जा घटती है। जैसे ही प्रभावी नाभिकिय आवेश बढ़ता है सभी कक्षकों की ऊर्जाऐं कम होती चली जाती है। परिरक्षण प्रभाव व इलेक्ट्रॉन–इलेक्ट्रॉन अन्तःक्रिया के परिणामस्वरूप 2s व 2p कक्षक की ऊर्जाओं में अन्तर बढ़ता है ; जैसे Z बढ़ता हैं। बोरोन के लिए 5.7 eV ; कार्बन के लिए 8.8 eV व नाइट्रोजन के लिए 12.4 eV हैं। इसके परिणामस्वरूप N_2 के $\sigma_g(2s)$ व $\sigma_g(2p)$ स्तरों की अन्तः क्रिया (mix) B_2 तथा C_2 स्तरों की तुलना में कम होती है तथा σ_g (2p) तथा $\pi_u(2p)$ की ऊर्जा लगभग समान होती हैं।

N_2 का बंध क्रम 1/2(10 – 4) = 3 हैं। यह एक σ तथा दो π बंध रखता हैं।

6. **ऋणायनिक नाइट्रोजन स्पीशीज (N_2^-) :** इस स्पीशीज में 15 इलेक्ट्रॉन है। यह N_2 से प्राप्त होती है। अतः इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास N_2 के अनुसार होगा।

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास : $(\sigma 1s)^2\ (\sigma^*1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^*2s)^2\ (\pi 2p^2_x = \pi 2p^2_y)\ (\sigma 2p_z)^2\ , (\pi^*2px)^1$

N_2^- का बंध क्रम 1/2(10 – 5) = 2.5 हैं। यह अनुचुम्बकीय स्पीशीज हैं।

7. **N_2^+ :** बंध क्रम = 2.5, N_2^+ व N_2^- में N_2^- कम स्थायी है यद्यपि दोनों का बंध क्रम समान है किन्तु N_2^- में विपरित बंधी इलेक्ट्रॉनों की संख्या अधिक हैं।

8. **ऑक्सीजन अणु (O_2) :** $(\sigma 1s)^2\ (\sigma^*1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^*2s)^2\ (\sigma 2p_z)^2\ (\pi 2p^2_x = \pi 2p^2_y)\ (\pi^*2p^1_x = \pi^*2p^1_y)$

O_2 अनुचुम्बकीय है। इस गुण को B_2 के समान लुईस बिन्दु संरचना ($\ddot{O} = \ddot{O}$) से नहीं समझा सकते है, किन्तु आण्विक कक्षक प्रतिरूप से समझा सकते है। जिसमें दो इलेक्ट्रॉन समभ्रंश π_g^* कक्षकों में होते हैं। अनुचुम्बकत्व को प्रबल चुम्बक के ध्रुवों के मध्य द्रव O_2 को रखकर समझा सकते हैं। कुछ O_2 ध्रुवों की ओर आकर्षित होती है जब तक यह वाष्पित नहीं हो जाती हैं। O_2 का बंध क्रम $\frac{1}{2}[N_b - N_a] = \frac{1}{2}[10-6] = 2$ हैं। इसलिए ऑक्सीजन अणु में परमाणु एक द्विबंध द्वारा जुड़े रहते है। यह ज्ञात होता है कि π^*2p_x तथा π^*2p_y में दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है इसलिए **O_2** अणु अनुचुम्बकीय होना चाहिए, प्रयोगात्मक प्रेक्षणों से यह ज्ञात होता है। द्विपरमाण्विक ऑक्सीजन के विभिन्न आयनिक रूपों में O_2^+ व O_2^{2-} सम्मिलित हैं। अन्तरनाभिकिय O–O दूरी आण्विक कक्षक प्रतिरूप द्वारा ज्ञात बंध क्रम से सरलता से सम्बंधित हैं। जैसा की निम्न सारणी में दर्शाया गया हैं।

सारणी-2

	बन्ध क्रम	अन्तरनाभिकीय दूरी (pm)	अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या(s)
O_2^+ (डाइऑक्सीजनाइल)	2.5	112.3	1
O_2 (डाइऑक्सीजन)	2.0	120.07	2
O_2^- (सुपरऑक्साइड)	1.5	128	1
O_2^{2-} (परऑक्साइड)	1.0	149	0
नोट : O_2^- तथा O_2^{2-} में ऑक्सीजन–ऑक्सीजन दूरी धनायन द्वारा प्रभावित होती है। यह प्रभाव O_2^{2-} की स्थिति में विशेष प्रभावी है तथा अधिक बंध दूरी का एक कारक हैं।			

O_2 में अन्तःक्रिया (mixing) की परास $\sigma_g(2p)$ कक्षक की अपेक्षा $\pi_g(2p)$ कक्षक को उच्चतर ऊर्जा स्तर में लाने के लिए पर्याप्त नहीं होती हैं। आण्विक कक्षकों के क्रम को प्रकाश इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रम से समझा सकते हैं।

फ्लोरीन अणु (F_2) : $(\sigma 1s)^2\ (\sigma^*1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^*2s)^2\ (\sigma 2p_z)^2\ (\pi 2p^2_x = \pi 2p^2_y)\ (\pi^*2p^2_x = \pi^*2p^2_y)$

F_2 का आण्विक कक्षक प्रतिरूप दर्शाता है कि F_2 फ्लोरीन–फ्लोरीन एकल बंध वाला एक प्रतिचुम्बकीय अणु है प्रयोगात्मक ऑकडों से स्पष्ट होता है कि यह बहुत क्रियाशील अणु हैं।

N_2, O_2, तथा F_2 बंध क्रम समान रहता है, यदि इनमें कक्षकों की अन्तःक्रिया (mixing) हो अथवा नहीं हो लेकिन भरे हुए कक्षकों का क्रम भिन्न होता है। $\sigma_g(2p)$ तथा$\pi_u(2p)$ कक्षकों का क्रम परिवर्तित/विपरित हो सकता हैं क्योंकि यह कक्षक ऊर्जा में लगभग समान होते हैं। अन्य कक्षकों में न्यून परिवर्तन इनके क्रम को परिवर्तित कर सकता हैं। परमाणुओं के 2s व 2p कक्षकों के मध्य ऊर्जा अन्तर नाभिकिय आवेश में वृद्धि के साथ बढ़ता हैं, बोरॉन में 5.7 eV से फ्लोरीन में 27.7 eV तक अन्तर बढ़ता है क्योंकि s-p अन्तः क्रिया घटती है तथा O_2 तथा F_2 में सामान्य आण्विक क्रम प्राप्त होता है। CO में उच्च σ_g कक्षक पुनः प्राप्त होता हैं।

नियॉन अणु (Ne_2) : $(\sigma 1s)^2\ (\sigma^*1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^*2s)^2\ (\sigma 2p_z)^2\ (\pi 2p^2_x = \pi 2p^2_y)\ (\pi^*2p_x^2 = \pi^*2p^2_y)\ (\sigma^*2p_z)^2$

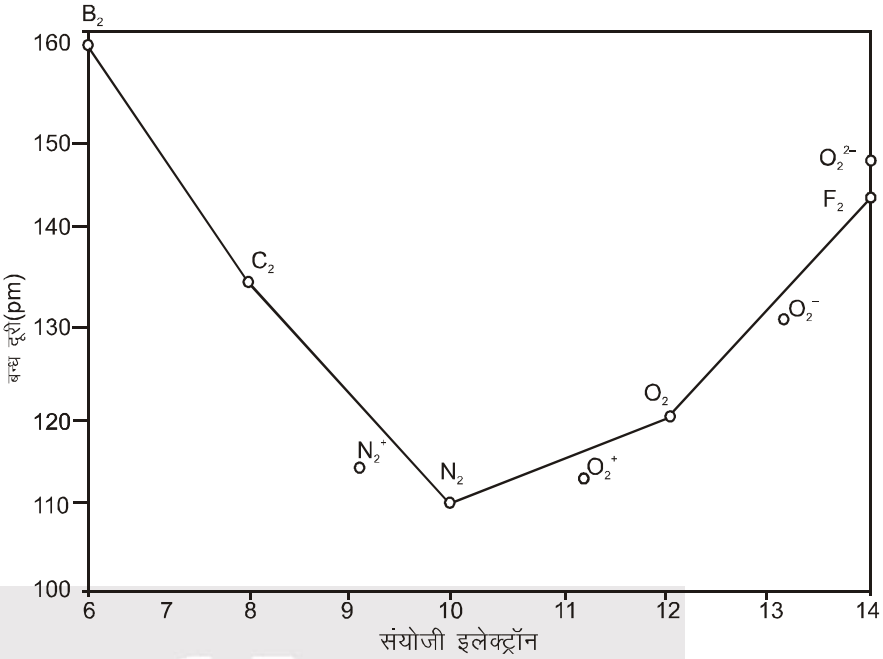
सभी आण्विक कक्षक भरे हुए है। इसमें बंधी व विपरित बंधी इलेक्ट्रॉनों की संख्या बराबर हैं। अतः बंध क्रम शुन्य हैं। Ne_2 अणु यादि अस्तित्व में रहता है तो यह एक संक्रमण प्रजाति है।

नोट : **HOMO :** उच्चतर भरा हुआ आण्विक कक्षक (Highest Occupied Molecular Orbital).

LUMO : निम्नतर रिक्त आण्विक कक्षक (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

समनाभिकीय द्विपरमाण्विक अणु में बंध लम्बाई :

चित्र, द्वितीय आवर्त p ब्लॉक समनाभिकीय द्विपरमाण्विक अणुओं में संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या के साथ बंध दूरी में परिवर्तन को दर्शाता हैं। जैसे—जैसे इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ती है बंधी कक्षकों की भी संख्या बढ़ती है, बंध सामर्थ्य बढ़ती है, तथा बंध लम्बाई कम होती जाती है। N_2 में 10 संयोजी इलेक्ट्रॉनों तक यह क्रम चलता है तथा अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन जब विपरित बंधी कक्षकों में आ जाते है, तब यह क्रम व्युत्क्रम हो जाता है। चित्र में आयन N_2^+, O_2^+,O_2^{2+} दिखाये गये है, तथा ये भी समान क्रम का पालन करते हैं।



चित्र

Solved Examples

उदा-*1.* चूकिं O_2 अणु अनुचुम्बकीय है परन्तु यह रंगहीन है क्यो ?

हल. इसका कारण यह है कि HOMO तथा LUMO स्तर के मध्य ऊर्जा अन्तर इतना अधिक है कि दृश्य प्रकाश का विकिरण e^- को उत्तेजित करके HOMO से LUMO में नही ले जाता। इसी कारण से O_2 गैस पराबैंगनी क्षेत्र (UV) में अवशोषण दर्शाती है।

उदा-*2.* बंध ऊर्जा का सही क्रम है।

(A) $N_2 > N_2^+ > N_2^- > N_2^{2-}$ (B) $N_2^+ > N_2^- > N_2^{2-} > N_2$ (C) $N_2 > N_2^- = N_2^+ > N_2^{2-}$ (D) $N_2^- > N_2 = N_2^+ > N_2^{2-}$

हल. **(A)** बंध क्रम, बन्ध ऊर्जा के समानुपाती होता है।

N_2 का बंध क्रम = 3, N_2^+, N_2^- = 2.5, N_2^{2-} = 2.

परन्तु बंधन MO में N_2^- = 2.5 के अधिक इलेक्ट्रॉन होते है अर्थात् N_2^+, N_2^- की तुलना में अधिक स्थायी है। अतः बंध ऊर्जा का क्रम है

$N_2 > N_2^+ > N_2^- > N_2^{2-}$.

उदा-*3.* किस स्पीशीज का बंध क्रम 3 है ?

(A) CO (B) CN^- (C) NO^+ (D) O_2^+

हल. **(ABC)** CO, CN^-, NO^+ स्पीशीज 14 इलेक्ट्रॉनो के साथ N_2 के समइलेक्ट्रॉनिक है जिसकी बंध कोटि 3 है।

$\frac{10-4}{3} = 3$ अतः इसका आबन्ध कोटि क्रम 3 है।

उदा-*4.* निम्न में से कौन से प्रतिचुम्बकीय है ?

(A) C_2 (B) O_2^{2-} (C) Li_2 (D) N_2^+

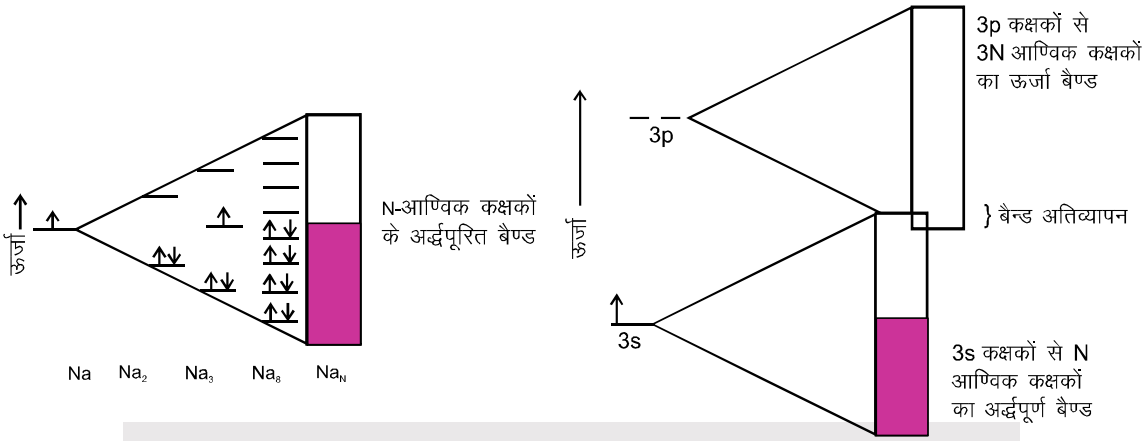
हल. **(ABC)** C_2 , O_2^{2-}, Li_2 सभी के पास युग्मित इलेक्ट्रॉन है परन्तु N_2^+ के पास बन्धी आण्विक कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है अतः यह अनुचुम्बकीय है।

खण्ड (C) : धात्विक बन्ध

अधिकांश धातुएँ निबिड संकुल सरचना में क्रिस्टलीकृत होती है। धातुओं द्वारा विद्युतधारा तथा ऊष्मा का प्रवाह 8 से 12 निकटतम पडौसीयों (nearest neighbours) (जो कि उपसंहसंयोजक संख्या कहलाती हैं।) में प्रबल इलेक्ट्रॉन अन्तः

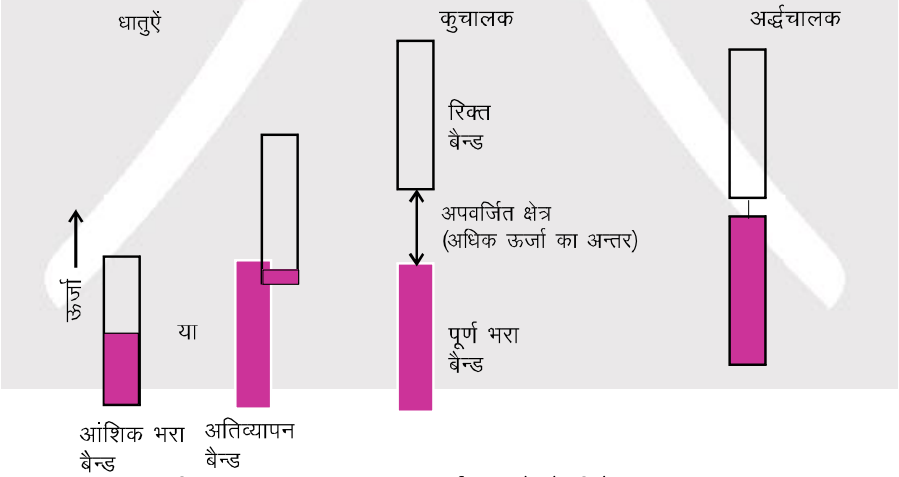
क्रियाओं के परिणामस्वरूप होना चाहिए। धातुओं में बन्धन को धात्विक बंध कहते है। यह क्रिस्टल में उपस्थित धनात्मक धातु आयन तथा गतिशील, विस्थानीकृत इलेक्ट्रॉनों के मध्य वैद्युत आकर्षण के परिणामस्वरूप उत्पन्न होता हैं।
धात्विक बंध को समझने के लिए दो प्रतिरूप (models) का अवलोकन करते हैं।
(A) बैण्ड प्रतिरूप (Band model) (B) इलेक्ट्रॉन समुद्र प्रतिरूप (Electron-sea model)

(A) बैण्ड प्रतिरूप (Band model) :



चित्र : Na_N क्रिस्टल के एक अर्द्धपूरित "3s" बैण्ड का रिक्त "3p" बैण्ड के साथ अतिव्यापन

- बैण्ड सिद्धांत के अनुसार, धात्विक क्रिस्टल के उच्च ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉन या तो आंशिक भरे बैण्ड में अथवा पूर्ण पूरित बैण्ड में जो कि रिक्त बैण्ड के साथ अतिव्यापित होता है में उपस्थित होते है।
- बैण्ड जिसमें कि विद्युत चालन के लिए इलेक्ट्रॉन का गतिमान होना आवश्यक होता हैं, चालन बैण्ड (conduction band) कहलाता हैं।
- ताप में वृद्धि के साथ धातु की विद्युत चालकता में कमी आती है। तापमान में वृद्धि धातु आयनों के तापीय गतिशीलता (thermal agitation) का कारण होता है जब विद्युत क्षेत्र लगाया जाता है तब यह इलेक्ट्रॉन की गति को अवरूद्ध करता हैं।
- क्रिस्टलीय अधातुऐं जैसे कि हीरा तथा फॉस्फोरस कुचालक है यह विद्युत धारा का चालन नहीं करते हैं। यह इस तथ्य के कारण होता है कि इनके उच्च ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉन आण्विक कक्षकों के पूर्णपूरित बैण्डों में उपस्थित होते है जो कि निम्नतम ऊर्जा वाले रिक्त बैण्ड (चालन बैण्ड) (conduction band) से एक ऊर्जा अन्तर द्वारा पृथक रहते हैं। यह ऊर्जा अन्तर बैण्ड अन्तराल (ऊर्जा अन्तराल) कहलाता हैं।
- कुचालक में यह बैण्ड अन्तराल एक अत्यधिक बड़ा ऊर्जा अन्तराल है जो कि इलेक्ट्रॉन के चालन बैण्ड में जाने के लिए बहुत अधिक होता हैं।



चित्र : धातु, कुचालक व अर्द्धचालकों में विभेद

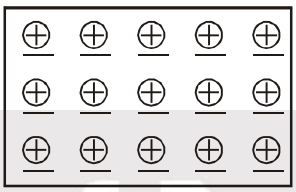
(प्रत्येक परिस्थिति में अछायांकित भाग(क्षेत्र) चालन बैण्ड को प्रदर्शित करता है।)

- तत्व जो अर्द्धचालक है उनमें पूर्णपूरित बैण्ड होते है जो कि रिक्त बैण्ड से केवल थोडा सा नीचे रहते है परन्तु इनके साथ अतिव्यापित नहीं होते हैं।

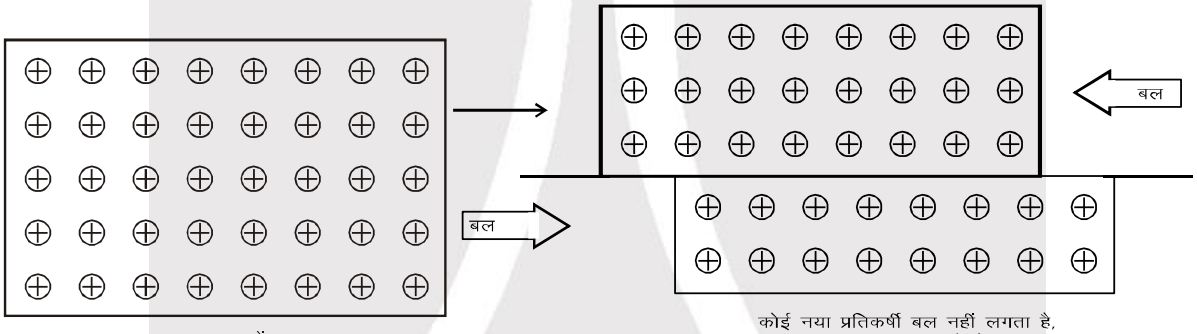
- निम्न ताप पर यह विद्युत का चालन नहीं करते है परन्तु तापमान में थोडी सी वृद्धि कुछ उच्च ऊर्जा इलेक्ट्रॉनों को रिक्त चालन बैण्ड में उत्तेजित करने के लिए पर्याप्त होती हैं।

(B) इलेक्ट्रॉन–समुद्र प्रतिरूप (Electron-Sea Model) :

- लिथियम में धातु आयन Li^+ तथा प्रति परमाणु एक इलेक्ट्रॉन समुद्र के लिए योगदान देगा। ये मुक्त इलेक्ट्रॉन धातुओं के लाक्षणिक धात्विक गुणों के लिए उत्तरदायी हैं।
- यदि धातु की एक छड़ के एक सिरे को वैद्युत धारा के स्त्रोत से जोडा जाता है तब इलेक्ट्रॉन बाह्य स्त्रोत से धातु के एक सिरे में प्रवेश करते है तथा मुक्त इलेक्ट्रॉन धातु में प्रवाहित होते है तथा दूसरे सिरे से समान दर से मुक्त होते हैं।
- तापीय चालकता में कोई इलेक्ट्रॉन धातु में प्रवेश अथवा निष्काषित नहीं होता हैं। परन्तु वह भाग जो कि गर्म किया जाता है गतिज ऊर्जा ग्रहण करता हैं तथा इसें अन्य इलेक्ट्रॉन को स्थानान्तरित कर दिया जाता हैं।
- इलेक्ट्रॉन समुद्र प्रतिरूप के अनुसार धातुओं के विकृतीकरण को निम्न प्रकार से समझाया जा सकता हैं। यदि धातु आयनों की एक परत को दूसरी परत के ऊपर बलपूर्वक विस्थापित किया जाये अर्थात् हथोडे से चोट पहुँचायी जाये (hammering) तब आन्तरिक संरचना अपरिवर्तित बनी रहती है क्योंकि इलेक्ट्रॉन का समुद्र तीव्रता से नयी परिस्थिति में समायोजित हो जाता है।



चित्र : इलेक्ट्रॉन समुद्र प्रतिरूप में धात्विक बन्धन



चित्र : धातु परत (sheet) पर विकृतिकरण (चोट पहुँचाने पर) का प्रभाव (इलेक्ट्रॉन समुद्र प्रतिरूप मानते हुए)

Solved Examples

उदा-5. संक्रमण तत्व परमाणुकरण की उच्च ऊष्मा क्यों रखते है ?

हल. संक्रमण धातुऐं बंधन के लिए बाह्य s-इलेक्ट्रॉनों के साथ आन्तरिक-d-इलेक्ट्रॉनों का उपयोग करती है। क्योंकि (n–1) d व ns लगभग समान ऊर्जा रखते है इसलिए इनमें प्रति परमाणु धात्विक बंधों की संख्या अधिक है। (सदैव दो से अधिक)। इस प्रकार तत्व परमाणुकरण की उच्च ऊष्मा रखते हैं।

MISCELLANEOUS SOLVED PROBLEMS (MSPS)

उदा-1 सुपर ऑक्साइड रंगीन तथा अनुचुम्बकीय होते है क्यों ?

हल. प्रतिबन्धित आण्विक कक्षक में केवल एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता हैं तथा दृश्य क्षेत्र के अन्तर्गत HOMO कक्षक इलेक्ट्रॉन के संक्रमण के कारण रंगीन हो जाता है।

उदा-2 O_2^+, O_2^-, O_2 तथा O_2^{2-} प्रजातियों में से किसका बन्ध–सामर्थ्य अधिकतम हैं ?

हल. O_2^+ की अधिकतम बंध कोटि होती है, i.e. 2.5, तब O_2(2) और O_2^- (1.5) और बंध प्रबलता बंध कोटि।